

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-191351

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)8月21日

G 03 F 7/022

7124-2H

7/023

5 1 1

7124-2H

H 01 L 21/027

2104-5F

H 01 L 21/30

3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ポジ型レジスト用組成物

⑯ 特 願 平1-331995

⑰ 出 願 平1(1989)12月20日

⑱ 発 明 者 上 谷 保 則 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

⑲ 発 明 者 中 西 弘 俊 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

⑳ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

㉑ 代 理 人 弁理士 諸 石 光 熙 外1名

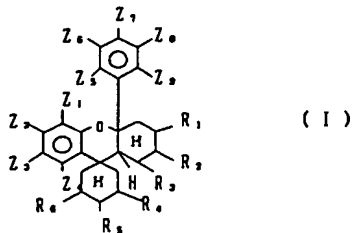
明 細 書

1. 発明の名称

ポジ型レジスト用組成物

2. 特許請求の範囲

(1) アルカリ可溶性樹脂、キノンジアジド化合物および下記一般式(I)で表される化合物を含むことを特徴とするポジ型レジスト組成物。



要求されるに至っている。従って、従来集積回路の形成に用いられてきたマスク密着方式（2 μmが限界といわれている）に代わり縮小投影露光方式が注目されている。この方式はマスターマスク（レチクル）のパターンをレンズ系により縮小投影して露光する方式であり、解像力はサブミクロンまで可能である。しかしながら縮小投影露光方式の場合の問題点の一つとしてスループットが低いという点がある。即ち、従来のマスク密着方式のような一括露光方式と異なり、縮小投影露光方式では分割くり返し露光であるため、ウェハー1枚当たりの露光トータル時間が長くなるという問題である。

これを解決する方法としては、装置の改良もさることながら、用いるレジストの高感度化が最も重要である。

例えばキノンジアジド化合物とノボラック樹脂に代表されるアルカリ可溶性樹脂の分子量を下げるという方法がある。アルカリ可溶性樹脂の分子量が低いと、アルカリ現像液に対する溶

解速度が増し、見かけ上レジストの感度は上がる。然しこの方法では、非露光部の膜ペリが大きくなったり（いわゆる残膜率の低下）、パターン形状が悪化したり、露光部と非露光部の現像液に対する溶解速度の差が小さくなることからくるいわゆるγ値の低下、即ち解像度の低下という極めて深刻な問題点が生じる。さらに、一般的にアルカリ可溶性樹脂の分子量が低いと耐熱性が悪くなる。

レジストの感度を向上させる他の方法として、現像時間を長くしたり、あるいは現像液のアルカリ濃度を高くするという方法がある。しかしながらこれらの方法においても、レジストの現像液に対する溶解度があがるため見かけの感度は確かに向上するが、残膜率が低下し、ひいては解像度の低下につながり好ましくない。

このように、一般に感度と耐熱性及び残膜率は相反する傾向があり、一方を改良しようとすると他方が悪化するといった不都合が生じるのである。

<発明が解決しようとする課題>

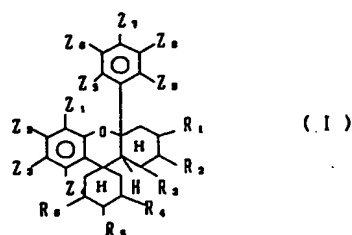
本発明の目的は耐熱性及び残膜率を損なうことなく、感度の優れたポジ型レジスト組成物を提供することである。

<課題を解決するための具体的手段>

本発明らは、鋭意検討の結果下記的一般式で表される化合物をポジ型レジスト組成物に共存させたところ、耐熱性及び残膜率を損なうことなく、著しく感度を向上させることができることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

即ち、本発明は、アルカリ可溶性樹脂、感放射線性成分としてのキノンジアジド化合物及び下記一般式の化合物（I）を含有すること特徴とするポジ型レジスト組成物である。

（以下余白）



式中、Z₁、Z₂、Z₃、Z₄、Z₅、Z₆、Z₇、Z₈及びZ₉はそれぞれアルキル基、水素原子、ハロゲン原子又は-OH基を表し、Z₁、Z₂、Z₃、Z₄、Z₅、Z₆、Z₇、Z₈及びZ₉のうち少なくとも1つは-OH基表である。またR₁、R₂、R₃、R₄、R₅およびR₆は水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

上記のZ₁～Z₉のアルキル基としては炭素数1～4のアルキル基が、R₁～R₆のアルキル基としては炭素数1～10のアルキル基、アルケニル基としては炭素数1～4のアルケニル基が好ましい。

以下に本発明のポジ型レジスト組成物につい

て更に詳しく述べると、感放射線性成分については、キノンジアジド化合物が用いられる。このキノンジアジド化合物は公知の方法、例えばナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドやベンゾキノンジアジドスルホン酸クロリドとヒドロキシル基を有する化合物を弱アルカリの存在下で縮合することにより得られる。ここでヒドロキシル基を有する化合物の例としては、ヒドロキノン、レゾルシン、フロログリシン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 3', 4-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンなどのテトラヒドロキシベンゾフェノン類、2, 3, 3', 4, 4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 3', 4, 5'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン類、没食

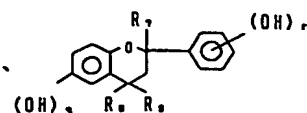
フェノール類として、クレゾール類を用いることは特に好ましい。この場合メタクレゾールのみでも良いし、メタ・パラ混合クレゾールを使用しても良い。すなわちクレゾールはメタクレゾール/パラクレゾール=100/0~30/70が望ましい。

本発明においてフェノール類と付加縮合反応させるホルムアルデヒドとしてはホルムアルデヒド水溶液（ホルマリン）やパラホルムアルデヒドが用いられる。特に37%のホルマリンは工業的に量産されており好都合である。

フェノール類とホルムアルデヒドとの付加縮合反応は常法に従って行われる。反応は通常60~120℃で、2~30時間で行われる。触媒としては有機酸或いは無機酸や二価金属塩等が用いられる。具体例として酢酸、塩酸、硫酸、過塩素酸、p-トルエンスルホン酸、トリクロル酢酸、リン酸、蟻酸、酢酸亜鉛、酢酸マグネシウム等があげられる。

また反応はバルクで行っても適当な溶剤を用

子酸アルキルエステル、



(ただし、式中qは0以上4以下の数を表し、rは1以上5以下の数を表す。R₁、R₂、R₃は水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロヘキシル基またはアリール基を表す。)等のオキシフラバン類等が例示される。

本発明に用いるアルカリ可溶性樹脂の例として、フェノール類とホルマリン等のアルデヒド類とを反応させて得られるノボラック樹脂が挙げられる。

ノボラック樹脂の原料として使用するフェノール類の具体例としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、トリメチルフェノール、プロピルフェノール、メチルブチルフェノール、ブチルフェノール、ジヒドロキシベンゼン、ナフトール類等を挙げることができる。これらフェノール類は単独で、又は混合して使用することができる。

いてもよい。

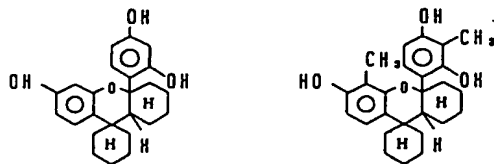
次にノボラック樹脂の分子量についてであるが、使用するフェノール類の混合割合、触媒の種類、反応条件の違いにより最適範囲が異なるが、おおむねゲルパーミューションクロマトグラフ法（以下GPCという）により求めた重量平均分子量(M_w)が2000~50000、より好ましくは3000~30000が適当である。

なかでも、GPC(UV-254nm)により測定したポリスチレン換算重量分子量900以下の成分のパターン面積が、GPCパターンの全面積に対して25%以下にしたノボラック樹脂は更に好ましい。

25%以上あると、耐熱性が悪化する、現像残渣(スカム)が生じる等の不都合が生じる。ここでポリスチレン換算分子量900以下の成分が25%以下の樹脂を得るには、通常の縮合反応を行った後、分別等を行うことにより容易に得られる。

分別方法としては、合成されたノボラック樹脂を良溶媒、例えばアルコール類（メタノール、エタノール等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）、エチレングリコールおよびそのエーテル類、エーテルエステル類（エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート等）、テトラヒドロフラン等に溶解し、次に沈殿させる方法、またはヘプタン、ヘキサン、ペンタン、シクロヘキサン等に入れ分液する方法がある。この様にして得られた樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は2000～20000が好ましい。

化合物（I）としては、



ングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸ブチル、メチルイソブチルケトン、キシレン等があげられる。以上の方法で得られたレジスト組成物は、さらに必要に応じて付加物として少量の樹脂や染料等が添加されていてもよい。

<発明の効果>

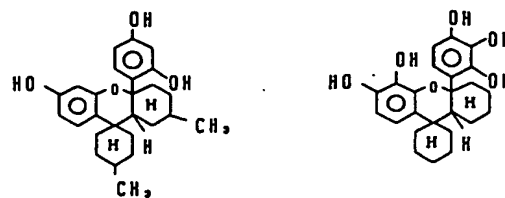
本発明のポジ型レジスト組成物は、感度、耐熱性及び残膜率に優れたレジスト組成物である。

<実施例>

次に実施例をあげて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

合成例1

内容積500mlの四ツ口フラスコに、レゾルシン88g、水241.4g、36%塩酸22.6gを仕込み、50～55℃に昇温し均一溶液とした。次にシクロヘキサノン19.6gを60分で滴下ロートより滴下した。その後50～55



等が例示される。これらは単独又は混合して用いられる。

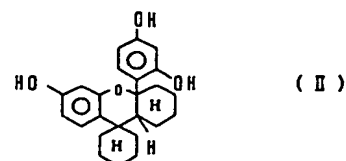
化合物（I）の添加量については、ポジ型レジスト組成物中の全固形分中に占める割合が5～20重量%の範囲にあるのが好ましい。

ポジ型レジスト液の調整は、前記キノンジアジド化合物とアルカリ可溶性樹脂及び化合物（I）を溶剤に混合溶解することによって行う。アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド化合物の割合は1：1～6：1の範囲が好ましい。又、用いる溶剤は適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発して均一で平滑な塗膜を与えるものがよい。

このような溶剤としては、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ、プロピレ

ンで6時間攪拌した。室温まで冷却後、析出したケーキを濾別し、2ℓの水で洗浄した。ウェットケーキを酢酸エチル500gに溶解後、水500gで水層が中性になるまで水洗した。

分液後、減圧蒸留で酢酸エチルを留去し、残さ75.2gを得た。得られた残さに、トルエン75gを加え80℃に加熱し均一溶液とし、25℃まで冷却後水冷し、5℃以下で1時間保持し、濾過した。ウェットケーキをトルエン30gで洗浄した。洗浄ケーキをトルエン48gに加え80℃まで昇温後1時間攪拌し、次に放冷で25℃まで冷却し濾過した。ケーキをトルエン30gで洗浄後、乾燥し、下式（II）の白色結晶27.6gを得た。



FDMS 380

融点 259~261℃

合成例 2

内容積500mlの四ツ口フラスコに、ピロガロール113.4g、水195g、36%塩酸32.4gを仕込み、50~55℃に昇温し均一溶液とした。次にシクロヘキサノン39.2gを60分で滴下ロートより滴下した。その後50~55℃で8時間攪拌した。室温まで冷却後、析出したケーキを濾別し、2ℓの水で洗浄した。ウェットケーキを酢酸エチル500gに溶解後、水500gで水層が中性になるまで水洗した。

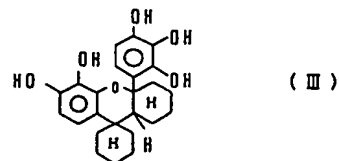
分液後、減圧蒸留で酢酸エチルを留去し、残さ99.9gを得た。得られた残さに、トルエン100gを加え80℃に加熱し均一溶液とし、25℃まで冷却後水冷し、5℃以下で1時間保持し、濾過した。ウェットケーキをトルエン50gで洗浄した。洗浄ケーキを酢酸エチル40gに溶解し、トルエン115gに加え80℃ま

100℃のホットプレートで60秒間ベークした。ついでこのウェハーに436nm(g線)の露光波長を有する縮小投影露光機(GCA社DSW 4800NA=0.28)を用いて露光量を段階的に変化させて露光した。これを住友化学製現像液SOPDで1分間現像することにより、ポジ型パターンを得た。露光量に対するレジストの残膜厚をプロットすることにより、レジストの感度を求めた。また、未露光部の残膜厚から残膜率を求めた。レジストの耐熱性は、レジストパターン形成後のウェハーをダイレクトホットプレートで3分間所定温度で加熱後、3μmのラインアンドスペースパターンの熱変形の有無をSEMで観察して求めた。

結果を表1に示す。

(以下余白)

で昇温後1時間攪拌し、次に放冷で25℃まで冷却し濾過した。ケーキをトルエン50gで洗浄後、乾燥し、下式(Ⅲ)の白色結晶14.6gを得た。



FDMS 412

融点 244~246℃

実施例および比較例

化合物(Ⅱ)及び(Ⅲ)を用い、ノボラック樹脂とともに表1に示す組成で、エチルセロソルブアセテート48部に溶かし、レジスト液を調合した。これら各組成物を0.2μmのテフロン製フィルターで濾過することにより、レジスト液を調整した。これを常法によって洗浄したシリコンウェハーに回転塗布機を用いて1.3μm厚に塗布した。ついでこのシリコンウェハーを

表 1

	レジスト組成			レジスト性能		
	ノボラック樹脂 ¹⁾ (重量部)	キノンジアジド化合物 ²⁾ (重量部)	化合物(I) (重量部)	感度 ³⁾ (m s e c)	残膜率 (%)	耐熱性 ⁴⁾ (℃)
実施例 1	A 17 部	C 5 部	II 2 部	160	95	130
実施例 2	"	"	III 2 部	140	94	130
比較例 1	"	"	なし	190	94	130
実施例 3	B 17 部	"	II 3 部	140	95	130
実施例 4	"	"	III 3 部	110	95	130
比較例 2	"	"	なし	200	95	130
実施例 5	"	D 5 部	II 4 部	130	98	140
実施例 6	"	"	III 4 部	105	97	140
比較例 3	"	"	なし	220	97	140
実施例 7	"	"	II 6 部	80	96	120
実施例 8	"	"	III 6 部	65	96	120

1) ノボラック A ;

メタクレゾール/パラクレゾール=7/3、ホルマリン/クレゾール=0.8/1の仕込みモル比でシュウ酸触媒を用い反応させることにより得られた重量平均分子量9800(ポリスチレン換算)のノボラック樹脂。

ノボラック B ;

ホルマリン/クレゾール=0.8/1で、シュウ酸触媒を用い反応して得られたメタクレゾールノボラック樹脂であり、そのGPCパターンの面積比が、分子量900未満の面積%が18.3%である重量平均分子量10020のノボラック樹脂(分子量はいずれもポリスチレン換算)。

2) キノンジアジド化合物 C ;

ナフトキノン-(1,2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸クロリドと2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンの縮合反応物。

キノンジアジド化合物 D ;

ナフトキノン-(1,2)-ジアジド-(2)-

5-スルホン酸クロリドと2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの縮合反応物。

3) レジストの膜厚が0となる最小露光量(m s e c)。

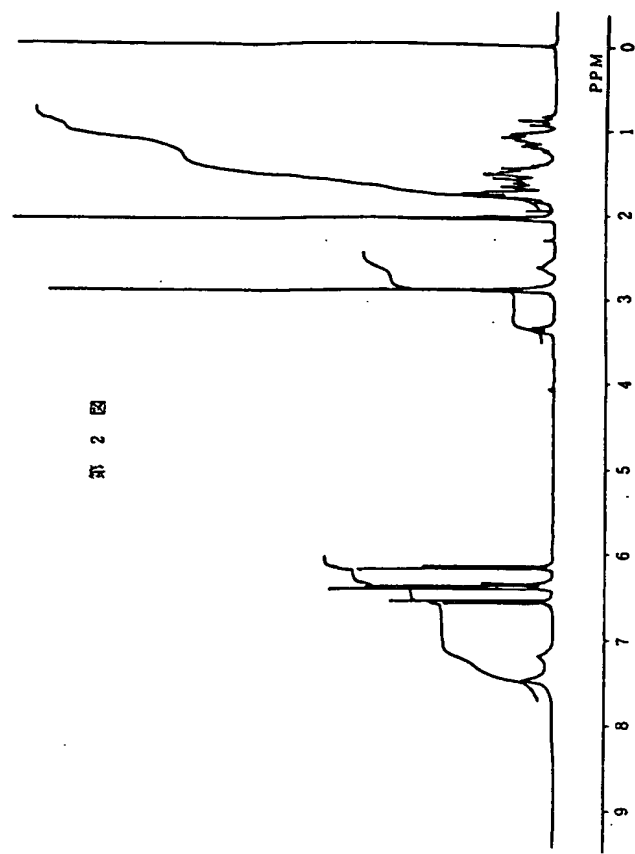
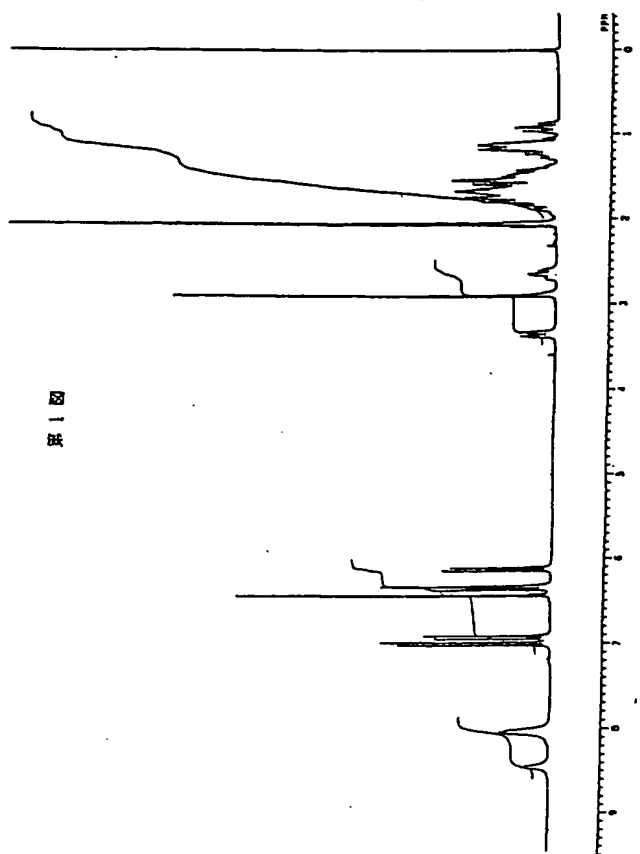
4) 3μmのライナンドスペースパターンが熱変形を始める温度(℃)。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、合成例1で得られた化合物の¹H-NMRスペクトル(溶媒;アセトン d₆, TMS)である。

第2図は、合成例2で得られた化合物の¹H-NMRスペクトル(溶媒;アセトン d₆, TMS)である。

(以下余白)



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.